

Brief Summary of JP 47-40634

The present invention relates to the method of extracting copper sulfate from sulfating-roasted copper sulfate ore and producing copper sulfate anhydride, and comprises the first process wherein copper sulfate ore is sulfating-roasted, the second process wherein copper sulfate in the roasted ore is extracted as tetraammine solution by using dilute ammonia water and separated from the residue, the third process wherein crystals of copper sulfate tetraammine are precipitated by increasing ammonia concentration in the extracting solution obtained above and separated from mother solution, and the fourth process wherein copper sulfate anhydride is obtained by heating the crystals obtained above at 400~800°C.

BEST AVAILABLE COPY

C 01 g
C 22 b15 C 3
10 L 121

昭47-40634

④ 特許公報 ⑤ 公告 昭和47年(1972)10月14日

発明の数 1

(全3頁)

1

2

⑥ 硫酸銅の製造法

⑦ 特 願 昭42-27049

⑧ 出 願 昭42(1967)4月27日

⑨ 発明者 岡部泰二郎

仙台市荒巻北鶯ヶ森1の196

同 堀省一郎

東京都大田区雪ヶ谷291

同 西脇三樹雄

東京都杉並区西荻北4の5の5

⑩ 出願人 日鉄鉱業株式会社

東京都千代田区丸の内2の20の

1

代理人 弁理士 不破良雄

図面の簡単な説明

図面は本発明の一例を示す製造工程図である。

発明の詳細な説明

本発明は硫酸化焙焼した硫化銅鉱より硫酸銅を抽出し、無水硫酸銅を製造する方法に係るものである。

硫酸銅は農業(ボルドー液)、防腐剤(鉄道枕木、電柱、紡績用糊、漁網用)、ベンベルグ人絹、沃度製造、薬葉材料、顔料、その他多方面に用いられており、本邦のみで年間約2万tが消費されている。この硫酸銅は従来、銅の電解精錬廃液や屑銅を硫酸で処理した溶液から製造されているが、これらの方法は何れも副生産的ないし回収的性格をもつプロセスである。

本発明者等は硫化銅鉱を流動化焙焼することにより、硫酸銅鉱中の銅分を殆んど完全に硫酸化できることに着目し、硫酸化焙焼した硫化銅鉱より硫酸銅を抽出し、硫酸銅を経済的に製造する方法について研究した。

硫酸化焙焼した硫化銅鉱より硫酸銅を抽出するには、水または稀硫酸で抽出し、その抽出液を濃縮して硫酸銅を結晶化する方法が考えられるが、

この方法によれば焙焼中に含まれる鉄その他の可溶性金属塩の抽出液への混入は避けられず、このため抽出液の精製が面倒になるばかりでなく、蒸発潜熱の大きい水を蒸発しなければならないので、

5 熱経済的にも不利である。そこで本発明者等はこのような欠点を除去せんと研究した結果、硫酸化焙焼鉱に希アンモニア水を加えると銅は、硫酸銅テトラアンミンとなつて溶解するが、他の金属塩は殆んど溶解せず、硫酸銅テトラアンミンの溶解度は硫酸銅の水に対する溶解度よりも大であること、また硫酸銅テトラアンミンはその溶液中のアンモニアの濃度を増加すれば、溶解度を減少し容易に結晶として析出すること、また硫酸銅テトラアンミンの結晶は加熱により分解し、無水硫酸銅とアンモニアガスになることを認めた。

本発明は以上の知見に基く方法であつて、次の工程の結合よりなることを特徴とする。

- (1) 硫化銅鉱を硫酸化焙焼する第一工程
- (2) 焙焼鉱中の硫酸銅を希アンモニア水にて硫酸銅テトラアンミン溶液として抽出し、残渣と分離する第二工程
- (3) 得られた抽出液中のアンモニア濃度を増加し硫酸銅テトラアンミンの結晶を析出せしめ、母液と分離する第三工程
- (4) 得られた結晶を400~800℃に加熱し、無水の硫酸銅を得る第四工程

次に本発明を図面について詳細に説明する。第一工程の硫化銅鉱の硫酸化焙焼は例え流動焙焼炉を用いれば、硫化銅鉱中の銅分を殆んど完全に硫酸銅とすることが出来る。第二工程において、硫酸銅は硫酸銅テトラアンミン($Cu(NH_3)_4SO_4$)となつて溶解する。硫酸銅テトラアンミンの溶解度は次の通りである。

温度 (°C)	10	20	30
---------	----	----	----

溶解度 (mol/l)	1.05	1.41	1.69
-------------	------	------	------

すなはち、温度が上昇する程溶解度も大となるので、できる丈高温で溶解することが好ましいが、

高温になればアンモニアの蒸気圧も大となるので、抽出作業は比較的高い温度が望ましい。次に抽出に使用するアンモニア量は硫酸銅を硫酸銅テトラアンミンとして溶解するため、溶液中の NH_3/Cu モル比が 4 になるように加えることが好ましい。⁵ 4 以下では硫酸銅が完全には溶解せずに残留するようになり、4 以上では後述するように硫酸銅テトラアンミンの溶解度が減少するので得られる抽出液の銅濃度を低下することになり、好ましくない。従つてこの工程で使用するアンモニア水の最適濃度は抽出温度により相異する。例えば¹⁰ 30℃で抽出する場合には使用するアンモニア水の最適濃度は計算では、 6.83 mol/l (比重 0.952, 12.2% NH_3) となる。従つてアンモニア水による硫酸銅の抽出を効率よく行うために¹⁵ は、抽出条件によりアンモニア水の濃度を選定することが望ましい。

第三工程において溶液中にアンモニアガスを吹込むか、または濃厚アンモニア溶液を加えるかして、溶液中のアンモニア量を増加すれば溶液中からの硫酸銅テトラアンミン析出量も増加して来る。²⁰ 併し溶液中の遊離アンモニア濃度が 1.4 mol/l になれば、溶解している硫酸銅テトラアンミンの量は $1.0 \sim 3.0 \text{ mol/l}$ において何れも 0.01 mol/l 以下に低下し、抽出した硫酸銅の 9.9% を硫酸銅テトラアンミンの結晶として分離することができる、溶液中のアンモニア濃度をこれ以上にするることは経済的でない。

硫酸銅テトラアンミン結晶 ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4 \text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) は 150°C 附近、 300°C および 390°C ³⁰ で段階的に脱水、脱アンモニウム反応を起して無水硫酸銅になり、無水硫酸銅は 800°C 以上になると分解するので、第四工程においては $400 \sim 800^\circ\text{C}$ で硫酸銅テトラアンミンの加熱分解を行う。

なお第三工程で得られる母液は、これを蒸留し、³⁵ 母液中のアンモニアをガスとして回収し、第四工程からのアンモニアガスと合して、第二および第三工程に循環使用することが出来る。

方発明による硫酸銅の製造法には次の利点がある。

- (1) 銅製錠の副次的な生産手段を経ずに短工程で高純度の無水硫酸銅が得られる。
- (2) 使用するアンモニアは循環利用できるので、その循環損失を補充するのみで、副原料が全く

不必要である。

- (3) 溶解、抽出、分離に使用するアンモニアは蒸発、吸収が容易であり、装置が簡易化し、経済的に有利である。
- (4) 得られる硫酸銅が無水物であるため、無駄な結晶水を含まず、しかも粉末であつて輸送・使用に有利である。鉱石中に含まれる不純物も大部分アンモニア抽出残渣中に残留し、アンモニア抽出で溶解する亜鉛、コバルト等も硫酸銅テトラアンミン結晶分離工程で母液中に残留するため、製品に混入して品位を低下させる心配は全くない。

実施例

銅精鉱 ($\text{Cu} 18.84\%$ 、 $\text{Fe} 30.47\%$ 、 $\text{S} 29.68\%$ 、 $\text{SiO}_2 8.20\%$ 、 $\text{CaO} 4.46\%$ 、 $\text{Zn} 0.67\%$ 、 $\text{Pb} 0.24\%$) 100g をとり、焼結を防止するためこれに珪砂粒 50g を加えて堅型炉中で $670 \pm 10^\circ\text{C}$ の温度に調節して硫酸化焙焼を行ない、焼鉱 117g を得た。

この焼鉱を濃度 4.2 mol/l のアンモニア水 500 ml を用いて常温で抽出を行ない、得られた抽出液に水の冷却下でアンモニアを吹き込んでアンモニア濃度を 14.7 mol/l に高め硫酸銅テトラアンミン結晶 7.05g を得た。この結晶を磁製ルツボに入れて $500 \sim 600^\circ\text{C}$ の電気炉中で 1 時間加熱分解し、無水硫酸銅 45.3g を得た。このものは銅を 39.5% 含有し硫酸銅としての純度 99.3% に相当する。

特許請求の範囲

1 硫化銅鉱を硫酸化焙焼する第一工程と、焼鉱中の硫酸銅を稀アンモニア水にて硫酸銅テトラアンミン溶液として抽出し、残渣と分離する第二工程と、得られた抽出液中のアンモニアの濃度を増加し、硫酸銅テトラアンミンの結晶を析出せしめ、母液と分離する第三工程と、得られた結晶を $400 \sim 800^\circ\text{C}$ に加熱して分解し、無水の硫酸銅を得る第四工程とを結合することを特徴とする硫酸銅の製造法。

40 引用文献

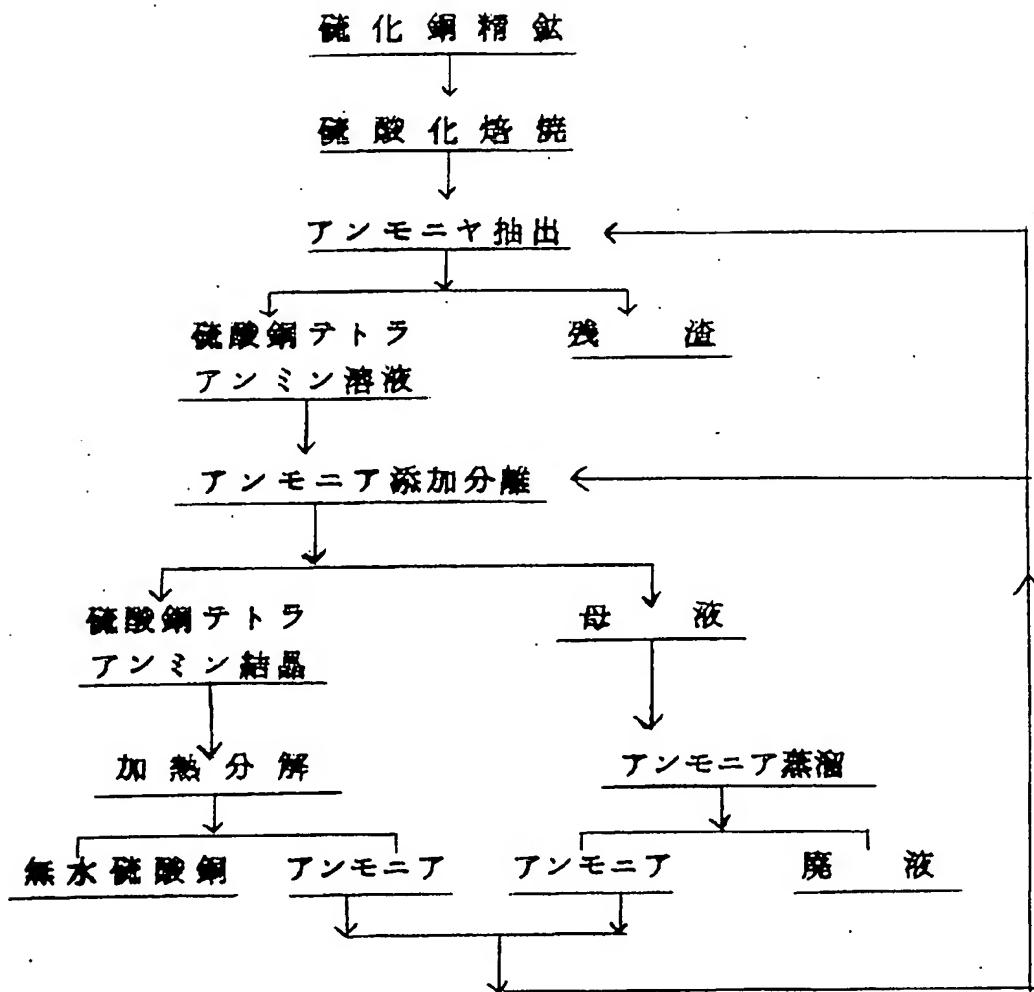
化学大辞典 3 昭41.4.20 第931頁

共立出版株式会社発行

化学大辞典 4 昭41.4.20 第344頁

共立出版株式会社発行

化学大辞典1 昭41・1・31 第525~,
~531頁 共立出版株式会社発行



BEST AVAILABLE COPY